

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-246403

(43) 公開日 平成4年(1992)9月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/14	M G L	8016-4 J		
A 6 1 L 15/60				
B 0 1 J 19/26		6345-4 G		
20/26	D	8516-4 G	A 6 1 F 13/18	3 0 7 A
		7603-4 C	審査請求 未請求 請求項の数18(全 11 頁)	

(21) 出願番号 特願平3-11189

(22) 出願日 平成3年(1991)1月31日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 高橋 雅

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 日本触媒化学工業株式会社姫路製造所
内

(72) 発明者 柿田 洋幸

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 日本触媒化学工業株式会社姫路製造所
内

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

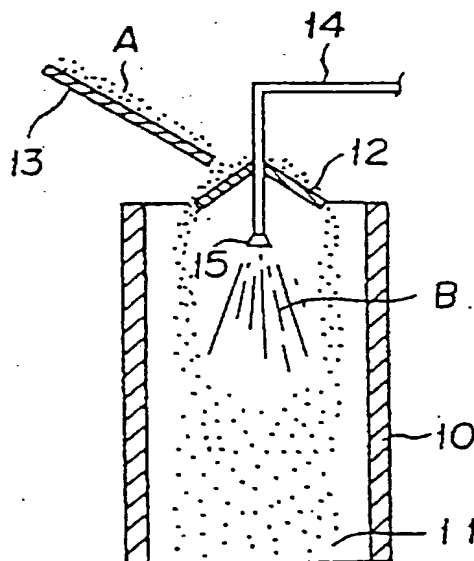
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高吸水性樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【目的】新規な高吸水性樹脂で、加圧状態でも高い吸水性を有する高吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

【構成】下端が開口された筒状体の上部から官能基を有する高吸水性樹脂粉末を投入するとともに、該高吸水性樹脂の2個以上の官能基と反応し得る基を有する化合物を液滴状に噴霧して、下部に向かって流下する該高吸水性樹脂粉末と接触させることにより、該液滴が均一に吸着された高吸水性樹脂粉末ができ、ついでこれを加熱処理することにより、吸収倍率や加圧下吸水性および水性液体を含んだ基材からの水分の吸引力のいずれにも優れる高吸水性樹脂が製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下端が開口された筒状体の上部から官能基を有する高吸水性樹脂粉末を投入するとともに、該筒状体の上部から下部に向けて該高吸水性樹脂の2個以上の官能基と反応し得る基を有する化合物の液状物を微細液滴状に噴霧して、該筒状体の下部に向って流下する前記高吸水性樹脂粉末と、該筒状体の下部に向って径方向に拡散しつつ流下する該液滴とを相互に並流状態で接触させ、該液滴が均一に吸着された該高吸水性樹脂粉末を該筒状体の下部から取出し、ついで取出された該高吸水性樹脂粉末を40℃以上の温度で加熱処理することを特徴とする高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】 該液状物が2個以上の官能基と反応し得る基を有する化合物の希釈剤による希釈物である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 該高吸水性樹脂粉末100重量部に対する該液状物の割合が1～50重量部である請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 該希釈剤が水である請求項2に記載の方法。

【請求項5】 2個以上の官能基と反応し得る化合物が水溶性である請求項4に記載の方法。

【請求項6】 2個以上の官能基と反応し得る化合物が多価アルコールである請求項5に記載の方法。

【請求項7】 多価アルコールは該高吸水性樹脂粉末100重量部当たり0.1～30重量部の割合で用いてなる請求項6に記載の方法。

【請求項8】 該高吸水性樹脂粉末の官能基がカルボキシル基である請求項1に記載の方法。

【請求項9】 官能基を有する高吸水性樹脂粉末がアクリル酸1～50モル%とアクリル酸塩99～50モル%とからなるアクリル酸単量体の架橋重合体である請求項8に記載の方法。

【請求項10】 官能基を有する高吸水性樹脂粉末が、アクリル酸塩系単量体100重量部および架橋性単量体0～5重量部を、20重量%以上の単量体濃度で重合して形成されるゲル状含水重合体を加熱乾燥して得られたアクリル酸塩系重合体である請求項9に記載の方法。

【請求項11】 該筒状体の内壁温度が50～200℃に保持されてなる請求項1に記載の方法。

【請求項12】 該筒状体が円筒状である請求項1に記載の方法。

【請求項13】 該液滴を該筒状体の上部中央に位置するノズルから下方に向けて噴霧し、また該高吸水性樹脂粉末を該ノズルの外側から下方に向けて投入してなる請求項1に記載の方法。

【請求項14】 該液滴を該筒状体の上部内壁面に設けられたノズルから下方に向けて噴霧し、また該高吸水性樹脂粉末を該筒状体上部中心から下方に向けて投入してなる請求項1に記載の方法。

【請求項15】 該高吸水性樹脂粉末は気流によって供給されてなる請求項1に記載の方法。

【請求項16】 該高吸水性樹脂粉末と該気流との混合比が0.1～5kg/Nm²である請求項15に記載の方法。

【請求項17】 該筒状体内での該気流の滞留時間が0.1～30秒である請求項13に記載の方法。

【請求項18】 該液状物の液滴の径が300μm以下である請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高吸水性樹脂の製造方法に関するものである。詳しく述べると、加圧状態でも高い吸水性を有する高吸水性樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、高吸水性樹脂粉末は、生理綿、紙オムツ等のように、体液を吸収する衛生材料や保水剤等のさまざまな分野で利用されるようになってきた。このような高吸水性樹脂としては、例えば、デンブーンアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物（特公昭49-43, 395号）、デンブーンアクリル酸グラフト重合体の中和物（特開昭51-125, 468号）、酢酸ビニルアクリル酸エステル共重合体のケン化物（特開昭52-14, 689号）、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物（特公昭53-15, 959号）、またはこれらの架橋体やポリアクリル酸部分中和物架橋体（特開昭55-84, 304号）等が知られている。

【0003】 高吸水性樹脂に望まれる特性としては、水性液体に接した際の高い吸収倍率や優れた吸収速度、含水膨潤ゲルの高いゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を吸いあげるための優れた吸引力等が挙げられる。しかしながら、これらの特性間の関係は必ずしも正の相関を示さず、特に吸収倍率と吸収速度、ゲル強度および吸引力とは相反する関係にあり、吸収倍率の高いものの物性は低下してしまう。また、吸収倍率の高いものの中には水性液体に接した場合にいわゆる「ママコ」を形成してしまい、高吸水性樹脂粒子全体に水が拡散せず、吸収速度の極端に低いものもある。

【0004】 吸収倍率が高くかつ吸収速度等も比較的良好な高吸水性樹脂を得るための方法としては、高吸水性樹脂表面を界面活性剤や非揮発性炭化水素によりコーティングする方法が知られている。しかしながら、この方法では、水性液体に対する高吸水性樹脂の分散性は改良されるものの、高吸水性樹脂粒子一つ一つの吸収速度や吸引力の向上という面では十分な効果が得られない。

【0005】 また、上記特性をバランス良く改良する方法としては、高吸水性樹脂表面を親水性架橋剤で架橋させる方法も知られている。このような親水性架橋剤とし

ては、多価アルコール類、多価グリシジルエーテル類、ハロエポキシ化合物類、多価アルデヒド類、多価アミン類、多価金属塩類が用いられているが、この親水性架橋剤を高吸水性樹脂の表面に均一に分布させて反応させることが表面に均一な架橋層を形成して改良効果を高める上で重要である。

【0006】親水性架橋剤を高吸水性樹脂表面に均一に分布させる方法としては、高吸水性樹脂粉末と親水性架橋剤を直接混合し、必要により加熱処理を行なう方法（特開昭58-180, 233号、特開昭59-189, 103号、特開昭61-16, 903号、特開昭61-46, 241号）、高吸水性樹脂をアルコールおよびケトン類の親水性有機分散媒または水とアルコール、ケトン類との混合物に分散させ、架橋剤を加えて反応させる方法（特開昭58-42, 602号）等が知られている。

【0007】しかしながら、高吸水性樹脂粉末と架橋剤とを直接混合する前者の方法では、樹脂粉末の表面に均一に架橋剤を分布させることが難しく、得られた高吸水性樹脂の表面架橋層が不均一になりやすい。

【0008】また後者の方法において、水と親水性有機溶剤との混合物を用いた場合、親水性架橋剤が該分散媒に可溶となり、それを高吸水性樹脂表面に均一に分布できる可能性は高いが、架橋時に加熱すると親水性有機溶媒が留去される結果、装置内での火災の危険や、廃ガスとして大気へ放出することによる公害の問題回避の点から好ましくない。さらに親水性有機溶剤が不純物として高吸水性樹脂中に残存する可能性が高い。

【0009】これに対し、高吸水性樹脂粉末に水および不活性な無機質粉末の存在下で架橋剤を混合して反応させる方法（特開昭60-163, 956号および特開昭60-255, 814号）が知られているが、高価な無機質粉末を用いることは経済性が悪く、工業的に困難である。一方、極く少量の無機質粉末を、高吸水性樹脂粉末に添加しようとする、均一な混合物とすることが困難であり、無機質粉末を用いる効果が得られない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】このように、高吸水性樹脂の諸特性をバランス良く改良するために、高吸水性樹脂に表面架橋層を形成させるなどの方法が試みられているが、いずれも前記したとき問題点を有しており、十分な改良効果を示すものではなかった。

【0011】したがって、本発明の目的は、新規な高吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、加圧状態でも高い吸水性を有する高吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記諸目的は、下端が開口された筒状体の上部から官能基を有する高吸水性樹脂粉末を投入するとともに、該筒状体の上部から下部に向

けて該高吸水性樹脂の2個以上の官能基と反応し得る基を有する化合物の液状物を液滴状に噴霧して、該筒状体の下部に向って流下する前記高吸水性樹脂粉末と、該筒状体の下部に向って径方向に拡散しつつ流下する該液滴とを相互に並流状態で接触させ、該液滴が均一に吸着された該高吸水性樹脂粉末を該筒状体の下部から取出し、ついで取出された該高吸水性樹脂粉末を40℃以上の温度で加熱処理することを特徴とする高吸水性樹脂の製造方法により達成される。

10 【0013】

【作用】以下、図面を参照しつつ本発明方法をさらに詳細に説明する。

【0014】図1は、本発明の高吸水性樹脂粉末の連続製造方法を具体化した装置を示す図である。図示するように下端に開口部11を有する円筒体10が上下方向を向いて設けられており、この円筒体10の上部中央には下方に向けて広がった円錐形の分散板12が設置されている。この分散板12に向けて高吸水性樹脂粉末Aを供給して、分散板12の下部全周から前記樹脂粉末Aを前記円筒体10内に投入するための投入部材13が円筒体10の上方に設けられている。

【0015】前記分散板12の中心部にはパイプ14が取り付けられ、このパイプ14の先端には前記分散板12の下方に位置させてノズル15が装着されている。このノズル15からは空気と該高吸水性樹脂の2個以上の官能基と反応し得る基を有する化合物の液状物（以下、液状物Bという）とが同時に噴出されるようになっており、液状物Bは微細な液滴となって円筒体10内の下方に向けて噴霧される。分散板12の部分から投入される前記高吸水性樹脂粉末Aと前記ノズル15から噴霧された微細な液滴は、互いに円筒体10の下方に向かうに従って拡散しつつ噴霧力と自重とで流下することになる。これにより、それぞれ拡散しつつ流下する樹脂粉末Aは上部から下部に流下する一方、液状物Bの液滴は、円筒体10内でこの径方向に所定の角度で拡散しつつ上部から下部に流下するので、該樹脂粉末Aと液状物Bとは並流状態で接触し樹脂粉末Aの表面に液状物Bが均一に分散された混合物となる。この際、樹脂粉末Aに付着した液滴を媒体として複数の樹脂粉末Aが粘結された状態の粘結造粒体を形成することがある。

【0016】図2は、本発明の他の実施態様を示すものであり、前記図1に示された部材と共通する部材には、同一の符号が付されている。図1に示す装置にあっては、高吸水性樹脂粉末Aを単独で分散板12に投入するようにしていたが、図2に示す装置にあっては、気流によって高吸水性樹脂粉末Aを分散投入するようにしている。

【0017】このために、図示するように、分散板16は下方に向かうに従って径が小さくなるテーパ部16aと、このテーパ部16aの下端部から下方に伸びる

5

6

ストレート部16bとにより形成されている。前記テーパー部16aの上面に投入部材13から投入された高吸水性樹脂粉末Aには、空圧配管18の先端に設けられたノズル19からの圧縮空気が吹付けられ、樹脂粉末Aはこの気流の作用によっても下方に流下することになる。この場合の樹脂粉末Aと気流との混合比は、0.1~5kg/Nm³の範囲となるようにすることが好ましい。樹脂粉末Aの量が5kg/Nm³を越える比率とすると、気流による樹脂粉末Aの分散ないし拡散が不十分となり、液状物Bの液滴との均一な接触が図られなくなる。一方、0.1kg/Nm³よりも少ない比率では、膨大なガスを投入するので、これの廃棄のために過大な設備が必要となり、実用性がない。また、排気が不十分な状態では混合物が円筒体10の内周面に付着する量が増加することになり、連続運転が困難となる。上述した気流と樹脂粉末Aとの比率と共に、気流の流量を制御することによって、気流の円筒体10内での滞留時間が定まることになるが、この滞留時間は0.1~30秒程度に設定することが好ましい。

【0018】図3は図2に示された装置の変形例であり、この場合の円筒体10の壁内にはジャケット31が形成されており、この中に蒸気配管32により蒸気を循環させて、円筒体10の内面を加熱するようにしている。図示する場合には約2kg/cm²Gの蒸気を循環させ、内面の温度を約100℃に保つようにした。これにより、円筒体10の内面に対する混合物の付着が防止されることになる。実験では上述した条件で連続的に60分間装置を作動させたが、付着物の発生が全く見られなかった。この場合には上述したジャケット31が設けられていることと、空圧配管18の先端のノズル19の位置が相違していることを除き、前記図2に示された装置と基本形態は同一である。

【0019】図4は更に他の具体例を示す図であり、この基本形態は図2に示された装置と共通性を有しているが、この場合には液状物Bを噴出するノズル33が円筒体10の内周面に多数配置されている。これらのノズル33からの液滴は、それぞれのノズルが下方に向けて所定の角度で傾斜していることから、流下する樹脂粉末Aに対して所定の角度で交差しつつ下方に向けて拡散流下することになる。この場合にも上述した場合と同様な作用効果が得られた。これらのノズル33から液滴を水平方向に円筒体10の中心部に向けて噴霧するようにしても、樹脂粉末Aを投入するための気流の影響によって、液滴の流れが規制される結果、円筒体10内に下方に向かって従って液滴と樹脂粉末Aはそれぞれ並流状態となり液滴と樹脂粉末Aが均一に混合され混合物となる。

【0020】なお、前記それぞれの実施態様にあつては、筒状体として円筒体10を用いたが、横断面が四角形やそれ以上の多角形となった角形の筒体を用いても良く、あるいは円錐形や角錐形等の錐形の筒体を用いても

良い。

【0021】本発明の好ましい態様は、下端が開口された筒体の上部に設置した分散部材から気流によって高吸水性樹脂粉末Aを投入することである。気流を用いない投入方法では高吸水性樹脂粉末Aの分散が不十分になることがあり、連続運転する際に、加圧下吸収性が悪くなることがある。また液状物Bを噴霧するノズルは、高吸水性樹脂粉末Aの分散部材の内側、好ましくはほぼ中央に設置するのが好ましい。該分散部材の外側に設置すると、高吸水性樹脂粉末Aと液状物Bとの接触が不均一になることがあり、連続運転の際に得られる高吸水性樹脂の加圧下吸収性が悪くなることがある。また液状物Bが拡散して筒体内壁を濡らすために、高吸水性樹脂粉末Aが壁に付着しやすくなる。

【0022】筒体の内壁は保温手段を備えることによって50~200℃、より好ましくは70~200℃に保つのがよい。これにより、筒体の内面に高吸水性樹脂粉末Aが付着するのを防止することができ、連続運転しても安定した性能の高吸水性樹脂が得られる。高吸水性樹脂粉末Aの筒体内壁への付着は、該付着部分への過剰なあるいは不均一な液状物Bの混合状態をひきおこし、連続運転の際に得られる高吸水性樹脂の品質の低下および安定性を下げることになる。

【0023】本発明において、筒状体の下部から取出された高吸水性樹脂粉末Aと液状物Bの混合物は、40℃以上の温度で加熱処理される。

【0024】本発明で用いられる加熱装置としては、通常の乾燥機やジャケット付き混合機等がある。一例を挙げると、例えば、リボンブレンダー、流動層乾燥機、パドル型乾燥機、赤外線乾燥機等である。

【0025】リボンブレンダーとしては、横型と縦型とがあり、横型には単軸または複軸があり、またこのリボンブレンダーは回分あるいは連続の両操作に用いられる。リボン羽根は、粉粒体の運動が、外羽根は内側に、また内羽根は外側に移動する二重巻リボン構造が一般的であるが、対象物質やその性状あるいは操作（回分または連続）に対応してリボン形状を変える必要があり、リボン羽根の強制的な剪断と循環により混合が促進され、槽中央底部または側面より混合物を排出する。

【0026】流動層乾燥機は、多孔板上の粉粒状湿原料を下方より熱風により浮遊させ、激しく混合させることにより熱交換を行って乾燥を行う装置である。その代表的なものとしては、横型流動層形式のものが、流動層内に解砕機を設け、供給された原料中の凝集塊を解砕すると同時に熱風により熱交換する方式であり、この時の解砕機は、原料状態により回転数、羽根形状および取付け場所がその都度決定されるが、標準的には供給口下部の流動層内に取付けられる。解砕機により解砕され下部の熱風により流動化させられた原料は、機内に設けられた調整可変式せきによってショートパスを防止され

7

る。これにより供給原料の平均滞留時間分布はせばめられ、均一な製品が得られることとなる。また、せきを傾斜させることにより、滞留時間の調整も可能である。乾燥が進むにつれ、原料は入口により出口へと移動する。

【0027】ジャケット付き混合機としては、例えば本体に加熱ジャケット付の水平U型トラフ状の乾燥室を設け、その一端上面に原料供給口と他端下面に製品排出口とがあり、ロータには中空扇形伝熱羽根と原料を攪拌移送する攪拌羽根を1組としたものを等間隔に多数取付け、低速で回転するものである。機内で原料は連続的に攪拌、加熱、移送され、排出口部の可動せきをオーバーフローして排出され、攪拌羽根の角度を変えることによって機内の滞留時間が調整される。

【0028】本発明において、液状物Bの付着した高吸水性樹脂粉末の加熱処理温度は40℃以上であり、好ましくは80～220℃であるが、使用する親水性架橋剤により最適な加熱温度が異なるのが通常である。また、加熱処理時間は、加熱処理方式にもよるが、通常0.1～5時間、好ましくは0.5～2時間である。

【0029】本発明において対象となる高吸水性樹脂粉末とは、水中において多量の水を吸収して膨潤しヒドロゲルを形成する従来公知の粉末状高吸水性樹脂であり、例えば、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、自己架橋型ポリアクリル酸中和物、ポリアクリル酸塩架橋体、架橋イソブチレン-無水マイレン酸共重合体の中和物等を挙げることができる。

【0030】このような高吸水性樹脂粉末は、一般に官能基を有する水溶性エチレン性不飽和単量体を重合することにより得られる。本発明に用いられる高吸水性樹脂粉末を構成する単量体は、官能基を有する水溶性エチレン性不飽和単量体であり、一例を挙げると、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、プロトン酸、シトラコン酸、 α -ヒドロキシアクリル酸、アコニット酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等を上げることができるが、不飽和カルボン酸およびそれらの塩を少なくとも1種含むものが好ましく、より好ましくはアクリル酸1～50モル%とアクリル酸塩99～50モル%とからなるアクリル酸塩系単量体である。もちろん、このアクリル酸とアクリル酸塩の比率は、アクリル酸を重合して得られるポリアクリル酸を部分的に中和して、前記モル比となるようにしたものでもよいことはもちろんである。

【0031】また、高吸水性樹脂粉末は架橋性単量体を使用しない自己架橋性のものより、2個以上の重合性不飽和基や反応性官能基を有する架橋性単量体をごく少量

8

反応させたものの方が望ましい。

【0032】これらの架橋剤の例としては、例えばN,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸多価金属塩、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、グリシジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリ(ジ)グリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等を挙げることができる。またこれら架橋剤は2種以上混合して使用してもよい。これらの架橋剤の使用量は、一般に0.001モル%～0.5モル%、好ましくは0.01～0.3モル%程度である。

【0033】高吸水性樹脂粉末を得るための重合方法としては、水溶液重合、逆相懸濁重合、沈澱重合、塊状重合等の各種の方法を採用することができる。中でも、重合時の作業性や得られた高吸水性樹脂粉末と液状物Bとを混合する際の取り扱い性の点から、水溶液重合または逆相懸濁重合法が好ましく、特に水溶液重合が好ましい。

【0034】高吸水性樹脂粉末を水溶液重合や逆相懸濁重合法で合成する際の単量体水溶液中の単量体濃度は、広い範囲にわたって選択が可能であるが、一般に20重量%以上、より好ましくは25重量%以上から飽和濃度までである。

【0035】また、重合の際に用いられる重合開始剤としては、一般に使用される水溶性ラジカル重合開始剤である過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド、2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩等のアゾ化合物が挙げられる。これらの重合開始剤は2種類以上混合して使用することも可能であり、更には亜硫酸塩、1-アスコルビン酸、第2鉄塩等の還元剤との組み合わせによりレドックス開始剤系も用いることができる。重合開始剤の使用量は、単量体に体して0.001～1.0重量%、好ましくは0.005～0.5重量%である。

【0036】本発明に用いられる高吸水性樹脂粉末のもつ2個以上の官能基と反応しうる基を有する化合物(以下、表面架橋剤という)としては親水性であることが好ましく、より好ましくは水溶性の化合物であれば特に制限なく、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリ

セリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール類；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル等の多価グリシジルエーテル類；2、2-ビスヒドロキシメチルプタノールトリス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕、1，6-ヘキサメチレンジエチレンウレア、ジフェニルメタン-ビス-4，4'-N，N'-ジエチレンウレア等の多価アジリジン類；エピクロロヒドリン、 α -メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物類；グルタルアルデヒド、グリオキサール等の多価アルデヒド類；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン類；2，4-トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート類；塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の多価金属塩類などを例示することができる。特に好ましくは多価アルコール類、多価グリシジルエーテル類、多価アミン類、多価金属塩類である。

【0037】これらの表面架橋剤の使用量は、その種類によるが、一般に高吸水性樹脂粉末に対して0.1～30重量%が適当であり、好ましくは0.5～10重量%である。この量が0.1重量%未満の場合には、本発明の効果があらわれず、また30重量%を越えて使用すると吸収倍率が著しく低下することがある。

【0038】本発明に用いられる高吸水性樹脂粉末のもつ2個以上の官能基と反応しうる基を有する化合物は、それ自体が液状であれば単独で使用できるが、通常希釈剤によって希釈され液状物Bとして用いられる。希釈剤としては前記化合物を溶解あるいは分散され得るものであって、高吸水性樹脂の性能に影響を及ぼさないものであれば制限なく用いることができる。例えば水、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N，N'-ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等を挙げることができる。

【0039】ただし、本発明の特徴は、全く有機溶剤を使用しなくても前記化合物と高吸水性樹脂粉末を均一に混合することにある。すなわち、希釈剤は水単独であることが経済性や火災、公害の問題回避の点から好ましい。

【0040】本発明において用いられる液状物Bの微細な液滴としては、その平均径が300 μ m以下のものが好ましく、さらに好ましくは250 μ m以下のものである。通常は、平均径50～200 μ mある。この平均径が300 μ mを越えると液状物Bの均一な拡散ないし分散が困難になり、高密度の塊が生じたり、筒体内で、液状物Bと接触しない高吸水性樹脂粉末の残留量が多くなることがあり、好ましくない。平均径が300 μ m以下の微細な液滴を生成させる方法としては、回転円板法、加圧ノズル法、及び2流体ノズル法を挙げることができるが、本発明では上部より高吸水性樹脂粉末が投入されるために、液滴噴霧機にガスを噴出して造粒付着を防ぐことが可能な2流体ノズルが適している。そのようなものとしては、例えば、ルミナ（扶桑精機（株）製）の2流体ノズル、スプレーベクター（神戸鉄鉄（株）製）を挙げることができる。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例にのみ限定されるものではない。なお、下記実施例中特にことわりのない限り全ての「%」は重量%を、「部」は重量部をそれぞれ示すものとする。

【0042】実施例1

内容積が10リットル、羽根の回転径が120mmのシグマ型羽根が2本設けられたジャケット付きステンレス製の双腕型ニーダーに蓋を付け、このニーダー内にアクリル酸ナトリウム水溶液4380部、アクリル酸414部およびイオン交換水706部からなるアクリル酸塩系単量体の水溶液5500部（モノマー濃度37重量%、中和率75mol%）と、トリメチロールプロパントリアクリレート3.4部とを入れ、窒素ガスを吹き込み反応系内を窒素置換した。次いで、2本のシグマ型羽根を56r.p.m.の速度で回転させ、ジャケット内に35℃の温水を通して加熱しながら、重合開始剤として過硫酸ナトリウム2.8部および1-アルコールビン酸0.14部を添加した。開始剤添加後、5分で重合を開始し、20分で反応系内の温度が83℃に達し、含水ゲル状物は約5mmの径の細粒にされ、60分で重合を終了して含水ゲル状重合体を取出した。

【0043】この含水ゲル状重合体を熱風乾燥機中に厚さ50mmに展開して、温度150℃の熱風で90分間乾燥した。これをハンマー型粉碎機で粉碎し、20メッシュ金網でフルイ分けして、高吸水性樹脂粉末Aを得た。

【0044】この高吸水性樹脂粉末A100部にグリセリン0.5部および水10部よりなる液状物Bを図3に

示す装置を用いて混合し、加熱処理したのち、20メッシュ金網でフルイ分けし、未通過物はローレル型整粒機で粉碎して全量を20メッシュ通過物として、吸水剤(1)を得た。

【0045】すなわち、図3に示す装置において、投入部材13から投入された高吸水性樹脂粉末Aには、空圧配管18の先端に設けられたノズル19よりなる気流発生手段からの圧縮空気が吹付けられ高吸水性樹脂粉末Aは自重とこの気流の作用によって円筒体10の径方向に拡散されるとともに円筒体10の下方向に流下した。

【0046】分散部材16の中心部にはパイプ14が取り付けられ、このパイプの先端には、前記分散部材16の下方向に位置させてノズル15が装着された。このノズル15からは空気と液状物Bとが同時に噴出され、液状物Bは微細な液滴となって円筒体10内の下方向に向けて噴霧された。噴霧された液状物Bの液滴は、円筒体10の径方向に拡散しつつ該円筒体10の下方向に流下したが、ノズル位置の調整と高吸水性樹脂粉末Aの吸液とにより、該円筒体10の高さ方向のいずれの位置においても、該円筒体10の径方向への拡散は、該高吸水性樹脂粉末Aより大きくなることはなかった。また、該液滴は、流下中に高吸水性樹脂粉末Aに吸液され、円筒体10の下端においては該液滴の存在がほとんど認められなかった。このとき、高吸水性樹脂粉末Aと気流との混合比は $1\text{kg}/\text{Nm}^3$ であった。液状物Bの平均液滴径は、約 $100\mu\text{m}$ であった。また、高吸水性樹脂粉末Aの円筒体10内の滞留時間は10秒であった。円筒体10は外部からの加熱により内壁温度 90°C に保たれた。

【0047】高吸水性樹脂粉末Aと液状物Bとは並流状態で接触し、樹脂粉末Aに付着した液状物Bの液滴を媒体として、複数の樹脂粉末Aの表面上に液状物Bが均一に分散された混合物になった。

【0048】このようにして混合物となった樹脂粉末を、円筒体10の下方向に設置されたジャケットを熱媒で 200°C に加熱したりポンプレnderに投入し加熱処理を行なった。混合物を60分間加熱処理後に取り出した吸水剤(1)の材料温度は 180°C であった。

$$\text{加圧下吸収性 (ml/g)} = \frac{\text{吸収した人工尿の量 (ml)}}{0.2 (\text{g})}$$

【0054】(d) 粘度

70mmのJIS標準フルイの網目が20メッシュ、100メッシュと受け皿の3種類の分級皿を重ね、その上に、得られた高吸水性樹脂粉末A、または吸水剤(1)を30g入れて分級器で10分間振盪させた後、分級物の秤量をして、重量%で表わした。

【0055】表1に結果を示すが、高吸水性樹脂粉末Aに比べ、吸水剤(1)は加圧下吸収性が著しく改善されかつ微粉末(100メッシュ通過量)の少ない取扱いの容易な吸水剤が得られた。なお、加圧下吸収速度は、図6に示すとうりであった。

*【0049】得られた樹脂粉末Aおよび吸水剤(1)の(a)吸収倍率、(b)吸引力、(c)加圧下吸収性および(d)粒度(100メッシュ標準フルイを通過したものの重量%)を、下記のようにして評価した。

【0050】(a) 吸収倍率

得られた樹脂粉末Aまたは吸水剤(1)約0.2gを不織布性のティーバッグ式袋(40mm×150mm)に均一に入れ、0.9%食塩水に浸漬し、30分後の重量を測定した。ティーバッグ式袋のみの吸液重量をブランクとして、下記数式1に従って吸水剤(1)の吸水倍率を算出した。

【0051】

【数1】

$$\text{吸収倍率} = \frac{\text{吸液後の重量 (g)} - \text{ブランク (g)}}{\text{高吸水性樹脂の重量 (g)}}$$

【0052】(b) 吸引力

ティッシュペーパー(55mm×75mm)の上に人工尿20ml(組成:尿素1.9%、NaCl 0.8%、CaCl₂ 0.1%およびMgSO₄ 0.1%)を加えて人工尿を含んだ基材を作成し、その基材の上に、高吸水性樹脂粉末Aまたは吸水剤(1)の0.1gを置いた。10分後に膨潤ゲルを採取して、その重量を測定することにより、ティッシュペーパーからの液の吸引力とした。また、同時に加えた高吸水性樹脂粉末Aまたは吸水剤(1)のママコの有無を観察した。

。(c) 加圧下吸収性

図5に示す装置を用いて加圧下吸収性を測定した。ビュレット21の上口22に栓23をし、測定台24と空気口25を等位置にセットした。測定台24中の直径70mmのガラスフィルター(No. 1)26上に濾紙、高吸水性樹脂粉末Aまたは吸水剤(1)0.2gおよび濾紙27を載せ、さらに $20\text{g}/\text{cm}^2$ のおもり28を載せ、その後60分にわたって吸収した人工尿の量(ml)として加圧下吸収性(ml/g)を下記数式2により算出した。

【0053】

【数2】

40 【0056】比較例1

実施例1で得られた樹脂粉末A100部にグリセリン0.5部および水10部よりなる液状物Bをバドル型混合機で混合し、得られた混合物を実施例1と同様に処理して、比較吸水剤(1)を得た。得られた比較吸水剤(1)について実施例1と同様に評価した。

【0057】表1に結果を示すが、比較吸水剤(1)は高吸水性樹脂粉末Aに比べ、吸引力は改善されてはいるが、吸水剤(1)に比べて加圧下吸収性および粘度が劣っていた。なお、加圧下吸収速度は、図6に示すとうりであった。

【0058】実施例2

実施例1で得られた高吸水性樹脂粉末A100部に、グリセリン0.5部および水10部よりなる液状物Bを、以下の方法で混合した。すなわち、図2に示す装置において、投入部材13より高吸水性樹脂粉末Aを円筒体10内に投入するとともに、パイプ14を経てノズル15より前記液状物Bを噴霧しながら空圧配管18を経てノズル19より圧縮空気を吹き付け、樹脂粉末Aをこの気流の作用により下方に流下させた。このとき樹脂粉末Aと気流との混合比は1kg/Nm³であった。また、滞留時間は10秒であった。このようにして得られた混合物を実施例1と同様に処理して吸水剤(2)を得た。得られた吸水剤(2)について、実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0059】実施例3

実施例1において、グリセリン0.5部および水5部よりなる液状物B-1を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い吸水剤(3)を得た。得られた吸水剤(3)について、実施例1と同様に評価し、その結果を表1に示す。

【0060】比較例2

実施例3において、高吸水性樹脂粉末Aと液状物B-1をバドル型混合機で混合した以外は実施例3と同様の操作を行い、比較吸水剤(2)を得た。得られた比較吸水剤(2)について、実施例1と同様に評価し、その結果を表1に示す。

【0061】実施例4

実施例1で得られた高吸水性樹脂粉末A100部に、グリセリン0.5部および水20部よりなる液状物B-2を、以下の方法で混合した。すなわち、図4に示す装置において、投入部材13より高吸水性樹脂粉末Aを円筒体10内に投入するとともに、ノズル33から液状物B-2を噴霧しながら、空圧配管18を経てノズル19より圧縮空気を吹き付け、樹脂粉末Aをこの空気流の作用により下方に流下させた。このようにして得られた混合物を実施例1と同様に加熱処理して吸水剤(4)を得た。得られた吸水剤(4)について、実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0062】実施例5

実施例1で得られた高吸水性樹脂粉末A100部は、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.5部および水10部からなる液状物B-3を、図1に示す装置を用いて混合し、加熱処理した後、20メッシュ金網でフルイ分けし、未通過物はローレル型整粒機で粉碎して全量を20メッシュ通過物として吸水剤(5)を得た。

【0063】すなわち、図1に示す装置において、投入部材13より高吸水性樹脂粉末Aを円筒体10内に投入するとともに、パイプ14を経てノズル15より前記液状物B-3を噴霧した。このノズル15から噴霧された微細な液滴は、円筒体10の下方に向かうにしたがつ

て、拡散しつつ噴霧力と自重により流下し、前記樹脂粉末Aと液状物B-3とは並流状態で接触し、樹脂粉末Aに付着した液状物B-3の液滴を媒体として、複数の樹脂粉末Aの表面上に液状物B-3が均一に分散された混合物となった。得られた混合物をベルトコンベアーにうつすのせ、赤外線乾燥機中を通過させて加熱処理を行い吸水剤(5)を得た。このとき平均加熱時間は10分で乾燥機出口での取り出し材料温度は120℃であった。得られた吸水剤(5)について実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0064】実施例6

実施例1で得られた高吸水性樹脂粉末A100部にグリセリン0.5部および水60部からなる液状物B-4を実施例1と同様に混合し、加熱処理して吸水剤(6)を得た。得られた吸水剤(6)について実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0065】実施例7

実施例1においてニーダー内でアクリル酸1460部および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸220部を蒸留水2970部に溶解し、炭酸ナトリウム850部を加え中和し、N,N'-メチレンビスアクリルアミド1.0部を加え溶解させた。以後の操作は実施例1と同様に行い、含水ゲル状重合体を得た。得られた含水ゲル状重合体を、熱風乾燥機で乾燥後、実施例1と同様に粉碎、分級して20メッシュ通過物(高吸水性樹脂粉末B)を得た。この高吸水性樹脂粉末B100部にグリセリン0.5部および水10部からなる液状物Bを実施例1と同様に混合し加熱処理して吸水剤(7)を得た。得られた吸水剤(7)について実施例1と同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0066】実施例8

攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管および滴下ろうとを付した500mlの四つ口セパラブルフラスコにシクロヘキサン250mlをとり、分散剤としてソルビタンモノステアレート(HLB4.7)2.0gを加えて溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。別にフラスコ中にアクリル酸ナトリウム28.2g、アクリル酸7.21gおよびメチレンビスアクリルアミド0.004gをイオン交換水65.79gに溶解し、次いで過硫酸カリウム0.05gを加えて溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで水溶液内に溶存する酸素を追い出した。

【0067】次いで、このフラスコ内の単量体水溶液を上記セパラブルフラスコに加えて、250r.p.m.で攪拌することにより分散させた。その後、浴温を60℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度を保持して重合を完了した。重合終了後、共沸脱水により大部分の水を留去して、重合体のシクロヘキサン懸濁液を得た。この懸濁液を濾過して、高吸水性樹脂粉末Cを得た。この樹脂粉末Cを実施例1と同様に液状物Bと混合

し加熱処理して吸水剤(8)を得た。得られた吸水剤(8)について評価した結果を表1に示す。

*【0068】
*【表1】

実施例	樹 脂 粉 末 吸 水 剤	吸収倍率 (g/g)	吸引力 (g/g)	ママコ 成生の 有無*	加圧下 吸収性 (ml/g)	粒度 100メッシュ 通過量(%)
実施例1	樹脂粉末A	47	12	×	15	20
	吸水剤(1)	40	16	◎	25	5
比較例1	比較吸水剤(1)	43	14	△	18	15
実施例2	吸水剤(2)	40	16	◎	24	6
実施例3	吸水剤(3)	41	16	◎	24	10
比較例2	比較吸水剤(2)	44	14	△	20	13
実施例4	吸水剤(4)	35	17	◎	25	3
実施例5	吸水剤(5)	40	15	○	23	8
実施例6	吸水剤(6)	43	15	△	21	3
実施例7	樹脂粉末B	50	10	×	13	23
	吸水剤(7)	40	15	◎	23	7
実施例8	樹脂粉末C	60	12	×	16	80
	吸水剤(8)	45	17	◎	27	30

◎ ママコができない
○ ママコになりにくい
△ ママコができる
× ママコになる

【0069】表1に示した結果から明らかなように本発明の製造方法によって得られた吸水剤はママコにならず、かつ大きな吸引力および加圧下吸収性を有する吸水能力の優れた高吸水性樹脂である。さらに微粉末の100メッシュ通過量が少なく、作業性が良いことが判る。

【0070】(粒子の強度試験)実施例1において得られた高吸水性樹脂粉末Aおよび吸水剤(1)と比較例1で得られた比較吸水剤(1)について、これらを各々30gずつ100mlマヨネーズびんに直径5mmのガラス球5gと共に仕込んでベイントシェイカーで30分間振盪させた。振盪させた後の各々の粒度について調べた。その結果を表2に示す。

【0071】

【表2】

		粒度(重量%) 100メッシュ通過量
実施例1	樹脂粉末A	20
	吸水剤(1)	7
比較例	比較吸水剤(1)	20

【0072】本発明で得られた吸水剤は振動および磨耗に対する強度の強いものであることが判る。

【0073】

30 【発明の効果】以上述べたように、本発明は、下端が開口された筒状体の上部から官能基を有する高吸水性樹脂粉末を投入するとともに、該筒状体の上部から下部に向けて該高吸水性樹脂の2個以上の官能基と反応し得る基を有する化合物の液状物を液滴状にして噴霧し、該筒状体の下部に向かって流下する前記高吸水性樹脂粉末と、該筒状体の下部に向かって径方向に拡散しつつ流下する該液滴とを相互に並流状態で接触させ、該液滴が均一に吸着された高吸水性樹脂粉末を該筒状体の下部から取出し、次いで取出された該高吸水性樹脂粉末を40℃以上の温度で加熱処理することを特徴とする高吸水性樹脂の製造方法であるから、得られる高吸水性樹脂は、水性液体と接した際の吸収倍率や加圧下吸収性および水性液体を含んだ基材からの水分の吸引力のいずれにも優れるものである。

40 【0074】また本発明方法は、親水性有機溶媒を使用しない場合でも実施できるため、工業的に安全かつ経済性の優れた製造方法を提供するものである。さらに、本発明で得られた高吸水性樹脂は、高品質の所望の範囲内の粒度を有するものであり、微粉末が含まれなくなることから、高吸水性樹脂粉末の使用に際して粉塵の発生や

17

作業環境の悪化等がなくなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は本発明の実施態様に係る高吸水性樹脂の製造方法を行うための装置を示す断面図。

【図2】は気流によって高吸水性樹脂粉末を分散投入するようにした実施態様に係る製造方法を行うための装置を示す断面図。

【図3】は気流によって高吸水性樹脂粉末を分散投入するようにした実施態様に係る製造方法を行うための装置の一変形例を示す断面図。

【図4】は本発明の他の実施態様に係る製造方法を行うための装置を示す断面図。

18

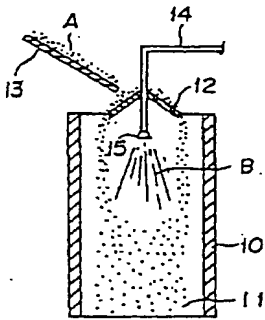
【図5】は高吸水性樹脂の加圧下吸収性を測定するための装置の概略断面図である。

【図6】は高吸水性樹脂の加圧下吸収速度を示すグラフである。

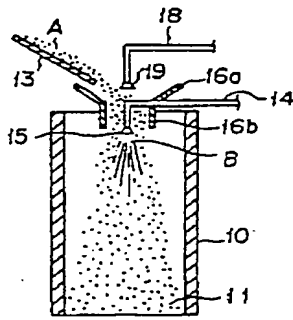
【符号の説明】

10・・・円筒体（筒状体）、11・・・開口部、12、16・・・分散板、13・・・投入部材、14・・・パイプ、15、33・・・ノズル、18・・・空圧配管、19・・・圧縮空気ノズル、21・・・ピュレット、23・・・栓、25・・・空気口、24・・・測定台、28・・・おもり。

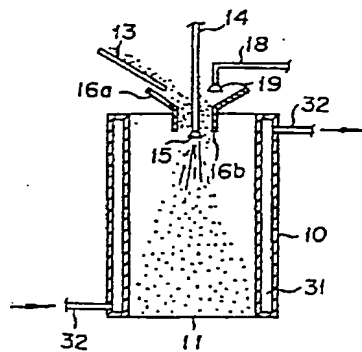
【図1】



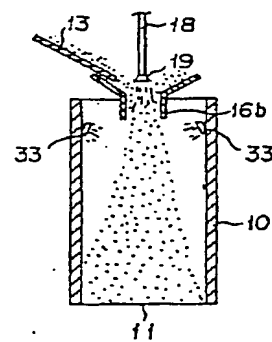
【図2】



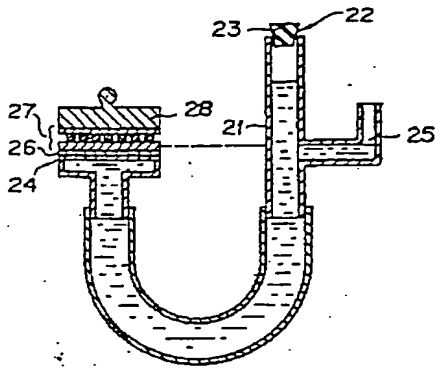
【図3】



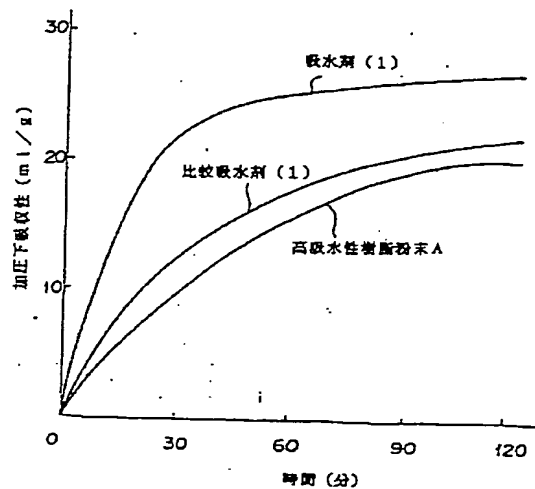
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 入江 好夫

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 日本触媒化学工業株式会社姫路研究所
内

(72)発明者 藤原 晃明

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 日本触媒化学工業株式会社姫路研究所
内

(72)発明者 秋久 和己

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 日本触媒化学工業株式会社姫路製造所
内

(72)発明者 神崎 修二

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 日本触媒化学工業株式会社姫路製造所
内

(Translation)

Citation 5

JP-A 04-246403

Date of Publication: September 2, 1992

Application No.: 3-11189

Date of Application: January 31, 1991

Inventors: M. Takahashi and H. Kakita

Applicant: Nippon Shokubai Co., Ltd.

Claims:

[Claim 1] A process for producing a highly water-absorptive resin comprising introducing a highly water-absorptive resin powder having a functional group from the upper part of a barrel whose lower end is open, simultaneously spraying a liquid material of a compound having a group capable of reacting two or more functional groups of the highly water-absorptive resin in the form of fine droplets from the upper part of the barrel toward its lower part to bringing said highly water-absorptive resin powder flowing down toward the lower part of the barrel into contact with the droplets flowing down toward the lower part while diffusing in the radial direction of the barrel in a parallel flow state, withdrawing the highly water-absorptive resin powder on which the droplets have uniformly adsorbed from the lower part of the barrel, and

subsequently subjecting the withdrawn highly water-absorptive resin powder to heat treatment at a temperature of not lower than 40°C.

[Claim 2] The process of Claim 1, wherein the liquid material is a dilution by a diluent of a compound having a group capable of reacting with two or more functional groups.

[Claim 3] The process of Claim 1 or Claim 2, wherein the ratio of the liquid material based on 100 parts by weight of the highly water-absorptive resin powder is 1 to 50 parts by weight.

[Claim 4] The process of Claim 2, wherein the diluent is water.

[Claim 5] The process of Claim 4, wherein the compound capable of reacting with two or more functional groups is water-soluble.

[Claim 6] The process of Claim 5, wherein the compound capable of reacting with two or more functional groups is a polyhydric alcohol.

[Claim 7] The process of Claim 6, wherein the polyhydric alcohol is used in an amount of 0.1 to 30 parts by weight based on 100 parts by weight of the highly water-absorptive resin powder.

[Claim 8] The process of Claim 1, wherein the functional group of the highly water-absorptive resin powder is a carboxyl group.

[Claim 9] The process of Claim 8, wherein the highly water-absorptive resin powder having a functional group is a crosslinked polymer of an acrylic acid monomer composed of 1 to 50 mol% of acrylic acid and 99 to 50 mol% of an acrylic acid salt.

[Claim 10] The process of Claim 9, wherein the highly water-absorptive resin powder having a functional group is an acrylic acid salt based polymer obtained by heat drying a gelled water-containing polymer to be formed by polymerizing 100 parts by weight of an acrylic acid salt based monomer and 0 to 5 parts by weight of a crosslinkable monomer at a monomer concentration of not lower than 20 weight%.

[Claim 11] The process of Claim 1, wherein the inner wall temperature of the barrel is 50 to 200°C.

[Claim 12] The process of Claim 1, wherein the barrel is cylindrical.

[Claim 13] The process of Claim 1, wherein the droplets are sprayed from a nozzle positioning at the center of the upper part of the barrel toward its lower part, and further the highly water-absorptive resin powder is introduced from

the outside of the nozzle toward the lower part of the barrel.

[Claim 14] The process of Claim 1, wherein the droplets are sprayed from a nozzle provided on the upper inner wall of the barrel toward its lower part, and further the highly water- absorptive resin powder is introduced from the center of the upper part of the barrel toward its lower part.

[Claim 15] The process of Claim 1, wherein the highly water- absorptive resin powder is supplied by an air stream.

[Claim 16] The process of Claim 15, wherein the mixing ratio of the highly water-absorptive resin powder to the air stream is 0.1 to 5 kg/Nm³.

[Claim 17] The process of Claim 13, wherein the residence time of the air stream within the barrel is 0.5 to 30 seconds.

[Claim 18] The process of Claim 1, wherein the diameter of droplets of the liquid material is not greater than 300 μ m.

[0036] The compound (hereinafter referred to as "surface crosslinking agent") having a group capable of reacting with two or more functional groups which the highly water-absorptive resin powder to be used in the present invention

possesses is preferably hydrophilic, and is not particularly limited if it is more preferably water-soluble. For example, polyhydric alcohols such as ethylene glycol, diethylene glycol, tri-ethylene glycol, tetraethylene glycol, polyethylene glycol, glycerin, polyglycerin, propylene glycol, diethanolamine, triethanolamine, polyoxypropylene, an oxyethylene oxypropylene block copolymer, pentaerythritol and sorbitol; polyglycidyl ethers such as ethylene glycol diglycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, glycerol polyglycidyl ether, diglycerol polyglycidyl ether, polyglycerol polyglycidyl ether, sorbitol polyglycidyl ether, pentaerythritol polyglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether and polypropylene glycol diglycidyl ether; polyaziridines such as 2,2-bis-hydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)propionate], 1,6-hexamethylenediethyleneurea and diphenylmethane-bis-4,4'-N, N'-diethyleneurea; haloepoxy compounds such as epichlorohydrin and α -methylchlorohydrin; polyaldehydes such as glutaraldehyde and glyoxal; polyamines such as ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenhexamine and polyethyleneimine; polyisocyanates such as 2,4-toluylene diisocyanate and hexamethylene diisocyanate; and polyvalent metal salts such

as aluminum chloride, magnesium chloride, calcium chloride, aluminum sulfate, magnesium sulfate and calcium sulfate can be exemplified. Particularly preferred are polyhydric alcohols, polyglycidyl ethers, polyamines and polyvalent metal salts.

[0044] With the use of an apparatus as shown in Fig. 3, 100 parts (by weight) of this highly water-absorptive resin powder A is mixed with a liquid material B composed of 0.5 part of glycerin and 10 parts of water, and the resulting mixture is heat treated; then, the obtained particles are screened by a 20 mesh metal gauze, and unpassed particles are pulverized by a roll mill type sizer to obtain an absorbent (1) after all the particles have passed through the 20 mesh metal gauze.